Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 18, No. 5, Dec- Jan 2022, p. 681-697

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۸، شماره ۵، آذر- دی ۱۴۰۱ ص.۶۹۷-۶۸۱

Homepage: http://ifstrj.um.ac.ir
Full Research Paper

The effect of glycerol and nanocellulose on hydrophilic and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose composites

Sanaz Golmohammadzadeh[1], Farid Amidi-Fazli*[1]

Received: 2021.06.08
Revised: 2021.08.29
Accepted: 2021.11.22
Available Online: 2021.11.22

How to cite this article:
Amidi-Fazli, F., Golmohammadzadeh, S. (2022). The effect of glycerol and nanocellulose on hydrophilic and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose composites. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*. 18 (5), 681-697.

Abstract

Introduction: The biodegradability of synthetic plastics derived from petroleum is a very slow process and complete decomposition of them lasts several years. This increases environmental pollution. Extensive efforts have been made to develop and improve biopolymers-based packaging. Biopolymers derived from renewable agricultural resources are an appropriate alternative to synthetic plastics. The use of nanotechnology in the field of polymer science has led to the production of nanocomposite polymers. The valuable nanocomposites would be produced if natural nanoparticles are used in composites preparation. Because of the importance of nanocomposites in the production of biodegradable films and due to desired properties of gelatin and carboxymethyl cellulose in film production, this study aimed to investigate the effect of glycerol and nanocellulose on the properties of gelatin-carboxymethyl cellulose nanocomposites.

Materials and Methods: To prepare 12 different treatments based on statistical design, 1 g of gelatin and 1 g of carboxymethylcellulose were dissolved in distilled water to form a uniform solution. Then, glycerol as a plasticizer was added to the prepared solutions at different levels (20 to 60% w/w). The determined amount of nanocellulose (0- 30% w/w), based on the biopolymers weight, was added to the cooled blend at 70°C. Nanocellulose was extracted from cotton through the chemical method, cotton was gone under chemical hydrolysis by the sulfuric acid solution (65% w/v). The properties of gelatin-carboxymethylcellulose nanocomposites were studied. The produced nanocellulos evaluated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. The thickness of the films was measured using a caliper with a precision of 0.01. At five different parts of each film. Water vapor flux and water vapor permeability through the film samples were determined. The dry matter of 20× 20 mm film samples before and after immersion in 50 ml of distilled water for 24h at 25 °C was determined to calculate the solubility in water of the films. To measure the moisture absorption of the nanocomposite samples, 20× 20 mm film pieces were kept in a container containing potassium sulfate saturated solution (RH= 97%) at 25°C for 4 days. Films were weighted initially and at the end of the experiment. Sessile drop method, a common technique for determining the wetting properties of solid surfaces, was then used to determine the contact angle. Ultimate tensile strength and elongation at break were measured. The belt-shaped sample (8× 1 cm) of the film was stretched by the instrument at a velocity of 1 mm/s. The color and transparency of the samples were evaluated in the black box by image processing technique. Total color difference (ΔE), yellow index (YI), and white index (WI) of the samples were calculated. Treatments were prepared according to central composite design (CCD) and were statically analyzed by response surface method (RSM).

Results and Discussion: The prepared films showed low water vapor permeability (3.62×10^{-11} to 2.23×10^{-12} gm/m^{2}Pas). The lowest amount of water vapor permeability was obtained when the low level of nanocrystalline cellulose (4.4%) was used. The high amounts of glycerol and nanocellulose increased the solubility of the films and even in some

1. M.Sc. graduate of Food Science and Technology, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.
2. Assistant professor, Department of Food Science and Technology, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.
(*Corresponding Author Email: amidi_f@yahoo.com)
DOI: 10.22067/IFSTRJ.2021.70884.1057

treatments the samples were completely dissolved in water. The hydrophilic nature of the gelatin and carboxymethyl cellulose used in the preparation of composites may be the reason for the high solubility of the produced films. At the same time, the samples showed high moisture absorption. Moisture absorption decreased as a result of the glycerol content increased, also the effects of the presence of nanocrystalline cellulose as a filler on the moisture absorption decrease cannot be neglected. A moderate contact angle of about 60º was observed, the interactions between the polar and the hydroxyl groups of the biomaterials used in the production of composites caused different behaviors observed in the various treatments. The interaction of nanocellulose and glycerol had a significant effect on the contact angle. The films had high ultimate tensile strength (84.37 MPa) while the elongation at break was 4.14% for the same treatment, which indicates low flexibility of the produced films. The color of the samples was evaluated as suitable. The use of 60% glycerol and 4.4% nanocellulose results in the production of films with desirable properties. The use of gelatin and carboxymethylcellulose produced composites that had improved properties in the terms of water vapor permeability and surface wetting compared to pure films.

Composites made of gelatin and carboxymethylcellulose showed high ultimate tensile strength, although the elongation at break of them was not desirable. In terms of barrier properties against the water vapor, prepared composites demonstrated improved properties when compared to other bio-based made films. On the other hand, in terms of hydrophilicity, they are classified as moisture-sensitive films, which limits their use for foods with high moisture content. The use of carboxymethyl cellulose can improve the water vapor permeability of pure gelatin films. Also, the use of gelatin increases the contact angle of water of pure carboxymethyl cellulose films. Gelatin-carboxymethyl cellulose nanocomposite contains 60% glycerol and 4.4% nanocellulose presents improved and desirable properties.

Keywords: Gelatin, Carboxymethyl cellulose, Nanocellulose, Hudrophilicity, Mechanical properties.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 18, No. 5, Dec- Jan 2022, p. 681-697

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۸، شماره ۵، آذر- دی ۱۴۰۱ ص.۶۹۷-۶۸۱

مقاله علمی-پژوهشی

تاثیر گلیسرول و نانوسلولز بر ویژگی‌های آبدوستی و مکانیکی کامپوزیت‌های ژلاتین- کربوکسی متیل سلولز

ساناز گل‌محمدزاده خیابان[۱]- فرید عمیدی فضلی[۲]*

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۱۸
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۰۶/۰۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۱

چکیده

تلاش‌های گسترده‌ای جهت توسعه بسته‌بندی‌های بر پایه بیوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر و بهبود کارایی آنها صورت گرفته است. بیوپلیمرها که از منابع قابل تجدید کشاورزی حاصل می‌شوند جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی به‌شمار می‌روند. اثر گلیسرول (٪۶۰- ۲۰) به‌عنوان نرم‌کننده و نانوکریستال سلولز (٪۳۰- ۰) به‌عنوان پرکن بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های ژلاتین- کربوکسی متیل سلولز مطالعه گردید. نانوسلولز مورد استفاده به روش هیدرولیز اسیدی تولید و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از تولید نانوکامپوزیت‌ها به روش تبخیر حلال آزمون‌های نفوذپذیری نسبت به بخار آب، حلالیت در آب، جذب رطوبت، زاویه تماس، خواص رنگی و خواص مکانیکی انجام یافت. فیلم‌های تهیه شده زمانی که از نانوسلولز کمتری استفاده شد نفوذپذیری کمتری نسبت به بخار آب از خود نشان دادند (gm/m^2Pas $۳/۶۲ \times ۱۰^{-۱۱}$ تا $۲/۲۳ \times ۱۰^{-۱۲}$) ولی غلظت‌های بالای نانوکریستال سلولز موجب افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب می شود. با افزایش میزان گلیسرول به دلیل تشکیل پیوندهای جدید و از دسترس خارج شدن گروه‌های هیدروکسیل از مقادیر جذب رطوبت کاسته می‌شود البته در مقادیر پایین نانوکریستال سلولز وارد فضاهای خالی در ماتریکس فیلم شده و از حرکت آزادانه ملکول‌های آب ممانعت به عمل می‌آورد. همین‌طور نمونه‌های تولید شده مقادیر جذب رطوبت بالا داشتند و زاویه تماس متوسطی در حدود ۶۰ درجه از خود نشان دادند. در سطوح ثابت نانوکریستال سلولز با افزایش مقدار گلیسرول زاویه تماس کاهش یافته است چرا که گلیسرول به‌عنوان یک ترکیب چند الکلی از خاصیت آبدوستی زیادی برخوردار است. اثر متقابل نانوسلولز و گلیسرول بر این ویژگی معنی‌دار است. در تیمارهای با سطوح پایین گلیسرول ازدیاد طول در نقطه شکست به زیر ۵ درصد تقلیل یافته است. در خصوص استحکام کششی فیلم‌های حاصل از قدرت بالایی برخوردار هستند و حداکثر استحکام کششی ۸۴/۳۷ مگاپاسکال به‌دست آمد این مقدار در مورد تیماری است که ۴۰ درصد گلیسرول بدون افزودن نانوسلولز تهیه شده بود به‌دست آمد افزودن نانوسلولز به مقدار ۴ درصد باعث کاهش جزئی در استحکام کششی می‌شود. رنگ نمونه‌ها مطلوب ارزیابی گردید. استفاده از گلیسرول به میزان ۶۰ درصد و نانوسلولز به مقدار ۴/۴ درصد سبب تولید فیلم با ویژگی‌های مطلوب می‌شود. به کارگیری ژلاتین و کربوکسی متیل سلولز باعث تولید فیلم‌هایی گردید که از نظر نفوذپذیری نسبت به بخار آب و نم شوندگی سطوح نسبت به فیلم‌های خالص دارای ویژگی‌های بهبود یافته‌ای هستند.

واژه‌های کلیدی: ژلاتین، کربوکسی متیل سلولز، نانوسلولز، خواص آبدوستی، خواص مکانیکی.

مقدمه

از پلیمرهای سنتزی، پلاستیکی، کاغذ و فلزات برای بسته‌بندی‌های مواد غذایی به‌طور گسترده استفاده می‌شود که دلیل آن فراوانی، در دستر س بودن و قیمت کم این مواد است (Zahed Karkaj and Peighambardoust, 2018). زیست تخریب‌پذیری مواد پلاستیکی سنتزی حاصل از مشتقات نفتی فرایندی بسیار کند بوده و تجزیه کامل آنها چندین سال به طول می انجامد و این امر باعث افزایش آلودگی‌های زیست محیطی می‌گردد. لذا طی سال‌های اخیر، یافتن جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی، به‌طوری که زیست تخریب‌پذیری بالایی داشته و آلودگی زیست محیطی کمتری بر جای بگذارد توجه محققین را به خود جلب کرده است.

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی، صوفیان، ایران.
۲- استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی، صوفیان، ایران.
* - نویسنده مسئول: Email: amidi_f@yahoo.com
DOI: 10.22067/IFSTRJ.2021.70884.1057

بیوپلیمرهای خوراکی با زیست تخریب‌پذیری بالا که از منابع قابل تجدید کشاورزی حاصل می‌شوند، گزینه‌ای مناسب در این زمینه به شمار می‌روند. برای این منظور می‌توان از پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، چربی‌ها و یا مخلوطی از آن‌ها استفاده کرد. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر مورد استفاده در تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر را می‌توان به دو دسته طبیعی (بیوپلیمرها) و سنتزی تقسیم‌بندی کرد. پلی‌ساکاریدها از جمله مهم‌ترین بیوپلیمرهای مورد استفاده در تولید فیلمهای زیست تخریب‌پذیر می‌باشند (Abolghasemi et al., 2012).

استفاده از فناوری نانو در زمینه علم پلیمر به تولید پلیمرهای نانوکامپوزیت منجر شده است. نانوکامپوزیت‌ها پلیمرهایی هستند که در آن‌ها از نانوذرات آلی یا غیرآلی مختلفی که دارای اشکال کروی، رشته ای یا صفحه‌ای هستند استفاده می‌شود (Cole and Bergeson, 2006). این فناوری روز به روز گسترش پیدا کرد و طی سال‌های اخیر استفاده از این نانو مواد در مورد فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر نیز مورد توجه قرار گرفته است (Kawasumi, 2004). تهیه نانوکامپوزیت‌ها در واقع تحول اساسی در تولید کامپوزیت‌ها محسوب می‌شود. چنانچه نانوذرات مورد استفاده از مواد طبیعی باشند، ارزش روش تهیه نانوکامپوزیت‌ها نیز بسیار بالا خواهد بود. اگرچه مواد بسته‌بندی طبیعی کاملا جایگزین بسته‌بندی‌های سنتزی سنتی نگردیده‌اند، اما پتانسیل کاهش مصرف آن‌ها را دارند و با محدود کردن مهاجرت رطوبت، آروما، چربی و غیره از مواد غذایی منجر به حفظ کیفیت محصول می‌شوند (Silva et al., 2009).

برای تولید فیلم‌های طبیعی از پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، چربی‌ها یا ترکیبی از این مواد استفاده می‌شود (Guilbert, 1986). تولید فیلم‌های مختلف در بسته‌بندی مواد غذایی یکی از کاربردهای مهم نانوکامپوزیت‌ها است که در این مورد عواملی نظیر مقاومت فیلم در مقابل آسیب‌های مکانیکی، نفوذپذیری نسبت به رطوبت و گاز، زیست تخریب‌پذیری، قابلیت حفظ تازگی فرآورده‌ها و جلوگیری از آلودگی مواد غذایی از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابرین انتخاب ترکیبات مناسب در تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی و بهبود ویژگی‌های آنها مهم می‌باشد (Espitia et al., 2013; Sekhon, 2010).

واحدهای تشکیل‌دهنده پروتئین‌ها، اسیدهای آمینه هستند. پروتئین‌های طبیعی موجود در مواد غذایی حداقل از ۲۰ اسید آمینه با زنجیرهای جانبی مختلف تشکیل شده‌اند. پروتئین‌ها هتروپلیمر هستند و ساختار ویژه آن‌ها توسط پیوندهایی که از نظر نوع، موقعیت و انرژی مختلف هستند پایدار می‌گردد. ساختار اول پروتئین‌ها از اتصال اسیدهای آمینه مختلف توسط نوعی پیوند کووالانسی که پیوند پپتیدی نامیده می‌شود تشکیل می‌شود. بخش عمده‌ای از اسیدهای آمینه پروتئین‌ها را اسیدهای آمینه قطبی تشکیل می‌دهد. به همین دلیل پروتئین‌ها خصوصیات بازدارندگی خوبی در برابر اکسیژن و گازهای دیگری مانند دی‌اکسید کربن دارند. قطبیت پروتئین‌ها خصوصیات بازدارندگی فیلم‌های پروتئینی را تعیین می‌کند. فیلم‌های پروتئینی نفوذپذیری زیادی به مواد قطبی مانند بخار آب و نفوذپذیری کمی‌به مواد غیرقطبی مانند اکسیژن، آروما و روغن دارند. نفوذپذیری فیلم‌های پروتئینی به مواد قطبی و غیرقطبی در حضور نرم‌کننده‌ها و رطوبت نسبی زیاد افزایش می‌یابد. برای ایجاد خواص بازدارندگی مطلوب در فیلم پروتئینی باید نرم‌کننده‌ها و پروتئین مناسب را انتخاب نمود و شرایط تشکیل فیلم را بهینه کرد.

در بین پلیمرهای طبیعی، ژلاتین که از تجزیه حرارتی یا شیمیایی کولاژن حاصل می‌شود، به علت سازگاری با محیط و قابلیت تجزیه پذیری و ارزان بودن مورد توجه بسیار قرار گرفته است. ژلاتین پروتئینی با رنگ زرد متمایل به قهوه‌ای است و تقریبا بی بو و بدون مزه می‌باشد و درآب گرم، گلیسرول و اسیداستیک محلول و در حلال‌های آلی غیرمحلول می‌باشد. ژلاتین در دما حدود ۳۲ تا ۳۵ درجه حدود ۵ تا ۱۲ برابر وزن خود آب جذب می‌کند و به یک ژل آبکی تبدیل می‌شود. (Bower et al., 2006). فیلم‌های ژلاتینی نسبت به رطوبت حساس بوده و حلالیت بالایی در آب دارند. یکی از راه‌های رفع نقایص فیلم های پلیمری زیستی ایجاد ترکیب‌هایی از آنها با نانو ذرات است که موجب تحقیق و توسعه نانوکامپوزیت‌های زیستی شده است. از کاربردهای ژلاتین می‌توان به‌عنوان قوام‌دهنده، شفاف‌کننده و عامل پوشش‌دهنده در صنایع غذایی اشاره کرد (Asgar et al., 2010). کاربرد ژلاتین در زمینه توانایی تولید فیلم و همچنین قابلیت استفاده از آن بعنوان یک پوشش خارجی برای محافظت غذا از خشک شدن، نور و اکسیژن، مورد بررسی قرار گرفته است (Ayranci and Tunc, 2003). فیلم‌های ژلاتینی علیرغم برخورداری از ویژگی‌های ممانعتی خوب در برابر اکسیژن، فاقد خواص مکانیکی و ممانعتی مناسب در برابر رطوبت هستند که کاربردهای بالقوه شان را محدود می‌کند. ژلاتین ماهی سرد آبی فیلم‌های با خواص و ظاهر مناسب تشکیل می‌دهد، ولی مشکل اصلی آن آب دوستی نسبتاً بالا و پایین بودن خواص ممانعت کنندگی فیلم‌های حاصل از آن در برابر رطوبت در مقایسه با فیلم‌های سنتزی رایج می‌باشدکه باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینه‌های مختلف می‌شود. در دهه‌های گذشته نیز علاقه روزافزونی در رابطه با کاربرد آن به‌عنوان ماده بسته‌بندی غذا به وجود آمده است (Gomez-Guillen et al., 2007). طی تحقیقی فیلم‌های پکتین- ژلاتین، پکتین- ژلاتین- گلوتارآلدهید و ژلاتین خالص تولید شد و این فیلم‌ها مقایسه گردیدند. در این بررسی مشخص شد که هیدروژل تولید شده که حاوی پکتین بود نسبت به ژلاتین خالص تورم کمتری داشت

و در مقابل ویژگی‌های مکانیکی آن همانند کشسانی بهبود یافت (Farris et al., 2011).

کربوکسی متیل سلولز (CMC) یکی از مشتقات سلولز بوده و بیوپلیمری خطی و محلول در آب است. CMC توانایی تشکیل فیلم های شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد (Choi & Simonsen, 2006). تاکنون مطالعات متعددی بر روی ویژگی‌های فیلم‌های حاصل از مشتقات سلولز و از جمله کربوکسی متیل سلولز انجام یافته است (Ayranci & Tunc, 2001, Park et al., 1993). نتایج مطالعات نشان داده است که فیلم‌های تهیه شده از CMC در بین بیوپلیمرها دارای مقاومت مکانیکی متوسطی بوده و به نفوذ روغن‌ها مقاوم و همچنین شفاف، فاقد بو و طعم می‌باشند (Park et al, 1993). Ghanbarzadeh و همکاران (۲۰۱۱) اثرات اسید اولئیک به‌عنوان یک ماده آبگریز خوراکی را بر روی خواص بازدارندگی فیلم‌های CMC نسبت به بخار آب بررسی کردند. نتایج نشان داد، که مقاومت فیلم‌ها نسبت به رطوبت به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد (Ghanbarzadeh et al., 2011). همچنین Cheng و همکاران (۲۰۰۸) نیز گزارش کردند که اضافه کردن روغن پالم اولئین به فیلم‌های CMC خواص بازدارندگی نسبت به بخار آب را بهبود می‌بخشد (Cheng et al., 2008). Almasi و همکاران (۱۳۸۸) در تحقیقی اظهار شده است که با افزایش میزان CMC در کامپوزیت های نشاسته- کربوکسی متیل سلولز نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها کاهش می‌یابد. کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب در سطح ۱۵ درصد CMC به‌دست آمد (Almasi et al.,. 2010).

نانوسلولز از جمله نانوذراتی است که در طی سال‌های اخیر، تأثیر آن به‌عنوان نانوتقویت کننده، در پلیمرهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. مقاومت مکانیکی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد، چگالی پایین، سهولت دسترسی، قیمت مناسب و زیست تخریب‌پذیری از جمله مهمترین ویژگی‌هایی است که نانوسلولز را از سایر نانوتقویت‌کننده‌ها متمایز می‌سازد. از این رو، تأثیر تقویت‌کنندگی این نانوذره، در پلیمرها و بیوپلیمرهای مختلفی مورد مطالعه قرار گفته است (Almasi et al., 2015; Cherian et al., .2011; Kaushik et al., 2010) در سال‌های گذشته مطالعات گسترده‌ای در زمینه استفاده از نانوکریستال‌های پلی‌ساکاریدی مختلف با ماتریکس پلی‌مری و تولید بیونانوکامپوزیت‌ها از این طریق انجام گرفته است (Habibi & Dufresne, 2008). با توجه به اهمیت ترکیبات نانوکامپوزیتی در تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر و اثرات مطلوب ژلاتین و کربوکسی متیل سلولز در تهیه این بیوفیلم‌ها، هدف از این تحقیق بررسی اثر گلیسرول و نانوسلولز بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های ژلاتین- کربوکسی متیل سلولز می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تولید نانوکریستال سلولز (NCC)

نانوسلولز مورد استفاده در تولید نانوکامپوزیت‌ها به روش شیمیایی طبق شیوه به کار برده شده توسط Xiaodong و همکاران (۲۰۰۷) با کمی تغییرات از پنبه به‌دست آمد. به‌منظور حذف ناخالصی‌ها و بالا بردن درجه خلوص سلولز، پنبه در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت در محلول سود ۲ درصد غوطه‌ور شد. در مرحله بعد شستشوی الیاف پنبه به‌منظور حذف کامل سود با آب مقطر انجام پذیرفت (از معرف فنل فتالئین برای تشخیص حذف کامل محلول سود از پنبه استفاده شد). هیدرولیز اسیدی با استفاده از سولفوریک اسید ۶۵٪ و با نسبت ۲۰ گرم اسید به ازای ۱ گرم در دمای ۵۰C به مدت ۳ ساعت تحت همزنی مداوم با سرعت ۶۰۰ rpm انجام پذیرفت. در مرحله بعد عمل خنثی‌سازی با سود ۱۰٪ تا رسیدن به pH ۵- ۵/۵ صورت گرفت. سوسپانسیون به‌دست آمده در یخچال نگهداری گردید و پس از تعیین ماده خشک سوسپانسیون حاصل مقدار مورد نیاز در تولید فیلم‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه فیلم

برای تهیه تیمارهای مختلف پیشنهادی بر اساس طرح آماری (جدول ۱)، ابتدا ۱ گرم ژلاتین و ۱ گرم کربوکسی متیل سلولز در آب مقطر حل نموده تا بافتی به حالت یکنواخت ایجاد گردد. بعد از حل شدن ژلاتین وکربوکسی متیل سلولز در آب، گلیسرول که رایج‌ترین نرم‌کننده مورد استفاده در تولید فیلم می‌باشد را به مقدار ۲۰ تا ۶۰ درصد بر اساس وزن بیوپلیمرها به سوسپانسیون اضافه کرده و به مدت ۲۰ دقیقه به حالت سکون قرار داده شد. به‌منظور انجام عمل ژلاتینیزاسیون، سوسپانسیون به مدت ۶۰ دقیقه و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس روی بن ماری قرار داده شد در این مدت جهت بهتر حل شدن و ژلاتینه شدن هر ۱۰دقیقه محلول مورد نظر هم زده شد پس از گذشت یک ساعت نانوسلولز مشخص شده در فرمولاسیون پیشنهادی (در سطوح صفر تا ۳۰٪) بر مبنای وزن بیوپلیمر به محتویات ارلن اضافه گردید تا ویژگی‌های مورد آزمون کامپوزیت‌ها در دامنه وسیعی از سطوح مختلف نانوسلولز مورد مطالعه قرار گیرد و حجم آن به ۲۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و روی هیتر مگنت‌دار در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه حرارت‌دهی و مخلوط گردید. سوسپانسیون آماده شده را به‌وسیله پیپت در داخل پلیت‌های پلی‌استایرن شماره ۱۰ به مقدار ۳۰ میلی‌لیتر منتقل گردید و جهت خشک شدن فیلم‌ها از آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت زمان ۱۴ ساعت استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای تعیین شکل نانوکریستال سلولز به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (فیلیپس، مدل XL30، هلند) استفاده شد. قدرت شتاب دهی الکترون‌ها ۲۸kv بوده و تصاویر با درشت نمایی‌هایی مختلف از ساختار نانوکریستال سلولز تهیه گردید.

پراش پرتو ایکس (XRD)

برای انجام آزمون پراش پرتو ایکس، پراش‌سنج (PanalyticalXpert PRO X Ray Diffractometer) مدل (Xpert Pro MPD) ساخت شرکت Panalytical هلند با آند مس استفاده شد. برای انجام آزمون،ژنراتور تولید اشعه ایکس در 30 ma) 40 kv) تنظیم شده و نمونه‌ها در معرض اشعه ایکس با طول موج Å ۱/۵۴۰۵ قرار گرفتند. تشعشات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه (80-10=2ϴ) جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم گردید. سرعت اسکن ۱ ثانیه واندازه گام‌ها 2θ ۰/۰۵ بود. به‌منظور تعیین درصد کریستالینیتی نانوسلولز به‌دست آمده از روش Segal و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد بر طبق این روش میزان کریستالینیتی سلولز برابر است با:

$$CI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \qquad (۱)$$

CI: اندیس کریستالینیتی، I_{002}: شدت پیک در $2θ = 22.7°$، I_{AM}: شدت پیک در $2θ = 18°$ (Segal et al., 1959).

ضخامت

پس از خشک کردن محلول نانوکامپوزیت‌های تولید شده ضخامت بیوفیلم های حاصل با استفاده از کولیس (Mitutoyo, Japan) با دقت ۰/۰۱ اندازه گرفته شد. بدین منظور سنجش ضخامت در ۵ قسمت مختلف بیوفیلم‌ها صورت پذیرفت و میانگین ضخامت‌های اندازه‌گیری شده به‌عنوان ضخامت نانوکامپوزیت گزارش شده است.

شار بخار آب و نفوذپذیری (WVTR and WVP)

میزان شار بخار آب از میان بیوفیلم و مقادیر نفوذپذیری بخار آب برای نانوکامپوزیت‌های حاصل تعیین گردیدند. برای محاسبه ویژگی های ذکر شده طبق روش ASTM E96-95 عمل شد. بدین منظور داخل ویال ۳ گرم سولفات کلسیم ریخته شده در این حالت رطوبت نسبی ایجاد شده داخل ویال صفر درصد خواهد بود پس از قرار دادن قطعه فیلم در سر بطری که به اندازه آن برش خورده بود درب بطری محکم بسته شد و بطری‌های داخل محفظه حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفت رطوبت نسبی ایجاد شده داخل محفظه ٪۹۷ خواهد بود. جهت ایجاد امکان انتقال بخار آب از میان بیوفیلم منفذی به قطر ۵ میلی‌متر بر روی درب بطری ایجاد شده بود. بطری‌ها قبل از قرار گرفتن داخل محفظه و هر ۲۴ ساعت به مدت ۴ روز توزین شدند. با رسم نمودار افزایش وزن بطری در مقابل زمان برای هر نمونه و به دست آوردن شیب خط حاصل شار بخار آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب از معادلات زیر تعیین شد:

$$WVTR = \frac{\Delta w}{tA} \qquad (۲)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{P(R_1 - R_2)} \qquad (۳)$$

WVTR: (g/sm^2)، WVP: آهنگ انتقال بخار آب (gm/m^2sPa)، Δw: افزایش وزن (g)، t: زمان (s)، A: مساحت فیلم در معرض انتقال بخار آب (m^2)، X: ضخامت فیلم (m)، P: فشار بخار آب (Pa)، R_1: رطوبت نسبی داخل دسیکاتور (٪)، R_2: رطوبت نسبی داخل ویال (٪)

حلالیت درآب

حلالیت در آب عبارت است ازدرصد ماده خشک فیلم که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری درآب مقطر، به حالت محلول در می‌آید. برای اندازه‌گیری میزان حلالیت در آب ماده خشک اولیه نمونه‌های فیلم با ابعاد ۲۰mm ×۲۰ در آون ۱۰۵°C تعیین گردید. در مرحله بعد نمونه‌های بیوفیلم داخل ظروف دربدار حاوی ۵۰ml آب مقطر در دمای ۲۵°C به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور گردید و پس از سپری شدن زمان مقدار باقیمانده فیلم از آب خارج شده و ماده خشک آن تعیین شد مقدار حلالیت مربوط به هر نمونه از معادله زیر به‌دست آورده شد (Romero-Bastida et al., 2005):

$$WS = \frac{DM_1 - DM_2}{DM_1} \times 100 \qquad (۴)$$

WS: حلالیت در آب (٪)، Dm_1: ماده خشک اولیه فیلم (٪)، Dm_2: ماده خشک فیلم پس از غوطه‌وری در آب (٪).

جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت نمونه‌های نانوکامپوزیت قطعاتی از فیلم با ابعاد ۲۰mm ×۲۰ درآون ۵۰°C به مدت۲۴ ساعت قرارداده شد پس از توزین، نمونه‌ها در محفظه حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم (RH=٪۹۷) در دمای ۲۵°C قرار داده شدند و پس از گذشت ۴ روز مجدد توزین شدند. میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه شد (Angles and Dufresne, 2001):

$$MA = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \qquad (۵)$$

MA: جذب رطوبت (٪)، W_1: وزن اولیه فیلم (g)، W_2: وزن نهایی فیلم (g)

زاویه تماس

از آنجایی که فیلم‌های کربوهیدراتی ماهیت آبدوستی دارند، اندازه گیری زاویه تماس آب، شاخص خوبی برای تعیین میزان آبدوست بودن آنها محسوب می‌شود (Ghanbarzadeh et al., 2007). برای تعیین زاویه تماس، از روش قطره سیسیل که یک روش رایج در تعیین ویژگی مرطوب شوندگی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon sx500 با وضوح ۱۶ مگا پیکسل از تماس قطره با سطح فیلم پس از گذشت ۵ ثانیه عکس گرفته شد. برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم از نرم‌افزار Image J 1.44p استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد.

خواص مکانیکی

تعیین خواص مکانیکی توسط دستگاه آزمون‌سنج مکانیکی بروکفیلد (CT3، آمریکا) انجام یافت. استحکام کشش نهایی (حداکثر تنشی است که یک ماده می‌تواند تحمل کند بدون این که دچار کرنش دائمی گردد) بر حسب مگاپاسکال و کشش در نقطه شکست یا نسبت افزایش طول (ΔL) به طول اولیه فیلم بر حسب درصد فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D882-91 اندازه‌گیری گردیدند. از هر یک از فیلم‌ها نمونه به شکل تسمه با ابعاد ۱cm ×۸ بریده شد و بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله بین دو فک دستگاه ۳/۵ cm و سرعت حرکت فک بالایی ۱ mm/s می‌بود.

رنگ‌سنجی

رنگ و شفافیت نمونه‌ها داخل جعبه سیاه مورد ارزیابی قرار گرفت. تمام نمونه‌ها روی یک صفحه سفید استاندارد (L= 87.99 ,a= -1.64 ,b= -9.09) قرار گرفتند و از سطح نمونه‌ها از فاصله ۱۰ سانتی‌متری توسط دوربین دیجیتال تصویر تهیه شد. با استفاده از نرم‌افزار Image J 1.43u پارامترهای رنگی نمونه‌ها در سیستم RGB استخراج گردید. سپس RGB محاسبه شده به پارامترهای هانتر بر حسب روشنایی (L)، قرمزی- سبز (a) و زردی- آبی (b) تبدیل شد و میزان رنگ بر حسب پارامترهای هانتر بیان شد. اختلاف رنگ نمونه‌ها (ΔE) با فرمول پیشنهادی Gennadios و همکاران (۱۹۹۶) و اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) نمونه‌ها با فرمول پیشنهادی Boun و Huxsoll (۱۹۹۱) محاسبه گردید:

$$\Delta E = [(L_{standard}-L_{sample})^2+(a_{standard}-a_{sample})^2+(b_{standard}-b_{sample})^2]^{0.5} \quad (۶)$$

$$YI=(142/86b)/L \quad (۷)$$

$$WI=100-[(100-L)^2+a^2+b^2]^{0.5} \quad (۸)$$

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

۱۲ تیمار مختلف حاوی غلظت‌های مشخص گلیسرول و نانوسلولز بر اساس طرح مرکب مرکزی و به شیوه سطح پاسخ تولید شده‌اند در مورد تجزیه و تحلیل داده‌ها از آزمون تجزیه واریانس با نرم‌افزار Minitab 18 استفاده شد. انجام محاسبات و رسم برخی از نمودارها در نرم‌افزار Microsoft office excel صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

نانوسلولز

پس از تولید نانوسلولز جهت ارزیابی ماده تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شد. ارزیابی‌ها نشان داد ابعاد نانوسلولز تولید شده در محدوده ۱۰۸- ۵۴ نانومتر قرار دارد از آنجایی که ابعاد اندازه گرفته شده زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد لذا می‌توان ادعاد کرد ماده حاصل در زمره مواد نانویی قرار می‌گیرد (Jordan et al., 2005).

در مورد تعیین کریستالینیتی ۳ پیک در گراف حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس پدید آمد. وجود پیک در گراف اشعه ایکس حاکی از آن است که نمونه مورد آزمایش حاوی ساختار کریستالی است. پیک های مشاهده شده در زاویه‌های ۱۴/۶، ۱۶/۶ و ۲۲/۷ درجه قرار دارند. طبق رابطه سگال (۵- ۲) میزان کریستالینیتی در نانوکریستال سلولز برابر است با نسبت میزان ناحیه کریستالی به کل ماده (که شامل مناطق کریستالی و آمورف است). پیک به‌دست آمده در ۲۲/۷ درجه نشان دهنده ناحیه کریستالی و آمورف و پیک به‌دست آمده در ۱۸ درجه نماینده ناحیه آمورف می‌باشد. محاسبات نشان داد درصد کریستالینیتی نانوسلولز به‌دست آمده برابر با ۸۲/۱۰٪ است. این مقدار بیشتر از اندیس کریستالینیتی به‌دست آمده برای ساقه ذرت، کاج نروژی و فیبر کنف می‌باشند که به‌ترتیب ۴۷، ۴۷ و ۷۷ درصد گزارش شده اند ولی تقریبا برابر با مقدار کریستالینیتی سلولز فیلتر شده کاغذ (۸۳٪) می‌باشد (Thygesen et al., 2005). هر واحد سلولز از ۳ گروه هیدروکسیل تشکیل شده است گروه های هیدروکسیل و توانایی آنها در ایجاد پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در ایجاد ساختار کریستالی و خواص فیریکی سلولز ایفا می‌کند. در گیاهان سلولزی، سلولز به شکل آمورف وجود دارد که توسط پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی و داخل ملکولی به بخش های کریستالی متصل شده است (Klemm, 2005).

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های حاصل در محدوده gm/m^2Pas ۱۰$^{-۱۲}$ ×۲/۲۳ تا ۱۱-۱۰× ۳/۶۲ قرار دارد (جدول ۱). کمترین مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب زمانی به‌دست می‌آید که از سطوح پایین نانوکریستال سلولز در حد ۴/۴ درصد استفاده شده باشد. نانوذرات می‌توانند با افزایش ارتباطات عرضی بین زنجیره‌های پلیمر به عنوان فیلر و کاهش قدرت حرکتی زنجیره‌های پلیمری به علت پرکردن فضاهای خالی در ماتریکس پلیمر موجب کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب می‌شوند (Rouhi et al. 2013). استفاده از مقادیر زیاد نانوکریستال سلولز موجب شده است به دلیل تجمع فیلر نفوذپذیری نسبت به بخار آب در حد شانزده برابر افزایش یابد. از دیدگاه آماری نیز تنها عامل تاثیرگذار بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب توان دوم نانوکریستال سلولز بوده است ($p<0.05$). نانوسلولز توانسته است نقش خود را به‌عنوان فیلر در غلظت‌های پایین به خوبی ایفا نماید و با ایجاد مسیر پر پیچ و خم در برابر مسیر حرکت ملکول‌های آب خاصیت ممانعتی نانوکامپوزیت‌های تولید شده را بهبود بخشد.

فیلم‌های خالص ژلاتین مقادیر بالای نفوذپذیری نسبت به بخار آب را از خود نشان می‌دهند (بیش از پانصد برابر نسبت به مطالعه حاضر) در مطالعه انجام یافته مقدار gm/m^2Pas ۹-۱۰× ۱/۲۵ برای فیلم خالص ژلاتین به‌دست آورده شد (Shankar et al. 2015). این در حالی است با افزودن نانواکسید روی نه تنها از میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاسته نشد بلکه افزودن نانوذره باعث افزایش در نفوذپذیری نسبت به بخار آب نیز گردید. می‌توان اظهار داشت احتمالا نوع نانوماده استفاده شده و نوع پلیمر در میزان قدرت ممانعت‌کنندگی نانوماده استفاده شده تاثیر دارد.

تولید کامپوزیت با ترکیب ۲۰٪ کربوکسی متیل سلولز به همراه ۸۰٪ ژلاتین حاوی ۳۰٪ گلیسرول سبب شد تا میزان نفوذ پذیری نسبت به بخار آب gm/m^2Pas ۱۰-۱۰× ۲/۸۲ به‌دست آید. افزودن صمغ زانتان باعث افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب در مطالعه مذکور شد (Nur et al., 2016). ولی در تیمار شماره یک مطالعه حاضر که مقدار گلیسرول استفاده شده نزدیک به مقدار گلیسرول به کار برده شده در مطالعه مذکور است مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب برابر با gm/m^2Pas ۱۲-۱۰× ۲/۲۳ است که نشان‌دهنده تاثیر نانوسلولز به‌کار برده شده در فرمولاسیون تیمار مذکور است. اتصالات عرضی سبب تغییر در ساختار شبکه ژلاتین و افزایش میزان نفوذپذیری می‌شود (de Carvalho et al., 2004). لذا افزودن صمغ زانتان به ترکیب ژلاتین-کربوکسی متیل سلولز نتوانسته است نفوذپذیری نسبت به بخار آب را بهبود بخشد برعکس سبب افزایش میزان نفوذپذیری نیز شده است در صورتی که استفاده از نانوسلولز در تحقیق حاضر به دلیل پر کردن فضاهای خالی ماتریکس پلیمری سبب کاهش نفوذپذیری گردیده است. مقادیر نفوذپذیری نسبت به بخار آب به دست آمده (gm/m^2Pas ۱۰-۱۰ ×۱/۴۹ تا ۱۰-۱۰ ×۲/۲۷) برای فیلم‌های ژلاتین حاوی سطوح مختلف دی آلدئید کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی نیز بیشتر از مطالعه حاضر می‌باشد (Mu et al. 2012).

جدول ۱- ترکیب تیمارهای مختلف و ویژگی‌های اندازه گیری شده شامل ضخامت، نفوذپذیری نسب به بخار آب و مشخصه‌های رنگی نانوکامپوزیت‌ها

Table 1. The combination of different treatments and measured characteristics including thickness, water vapor permeability and color characteristics of nanocomposites

Treatments تیمار	Glycerol (%) گلیسرول	NCC (%) نانوسلولز	Tickness (µm) ضخامت	WVP (×10^{-12} gm/m^2sPa)	ΔE	YI	WI
1	26	4.4	50	2.23	3.01	0.04	83.77
2	26	25.6	50	11.17	4.50	0.08	82.74
3	54	4.4	30	5.36	4.58	0.09	82.95
4	54	25.6	80	17.87	2.38	0.04	84.39
5	40	0	30	2.68	2.16	0.05	84.99
6	40	30	70	12.51	2.39	0.06	85.21
7	20	15	80	21.44	2.40	0.04	84.45
8	60	15	120	16.08	4.12	0.08	83.64
9	40	15	160	71.46	2.69	0.05	84.34
10	40	15	135	60.30	4.58	0.09	82.95
11	40	15	45	12.06	6.04	0.12	82.08
12	40	15	90	36.18	3.03	0.06	84.05

استفاده از ژلاتین و کربوکسی متیل سلولز به میزان مساوی در مطالعه حاضر از یک سو و استفاده از نانوکریستال سلولز از سوی دیگر سبب شده است تا میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های تولید شده به میزان زیادی بهبود یابد. این امر حتی در سطوح بالای گلیسرول نیز مشاهده می‌شود. سطوح مختلف گلیسرول استفاده شده در تحقیق حاضر اثر معنی‌دار بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب نداشته است و تغییر

در میزان گلیسرول در تیمارهای مختلف سبب تغییر جزئی در مورد این ویژگی شده است. به‌طور معمول افزودن گلیسرول موجب افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب می‌شود (Tong et al., 2008)

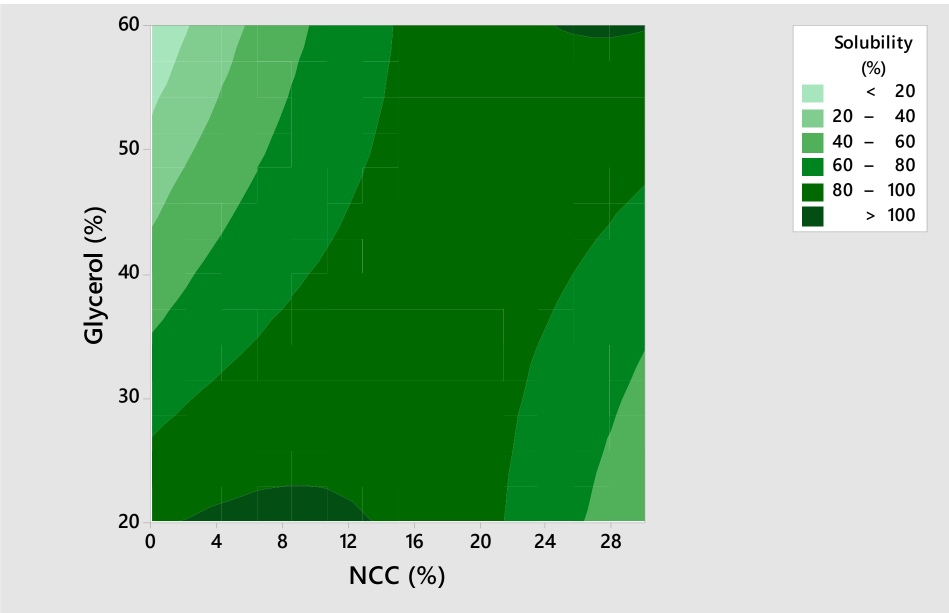
افزودن کربوکسی متیل سلولز و درگیر شدن دو پلیمر در ماتریکس می‌تواند موجب از دسترس خارج شدن گروه‌های آبدوست بیوپلیمر شده و میزان نفوذپذیری نسبت به آب فیلم خالص ژلاتین کاهش یابد. افزودن نانوسلولز با ایجاد مسیر پر پیچ و خم بر سر راه ملکول‌های آب موجب می‌شود تا نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش یابد (Kristo & Biliaderis, 2007).

در غلظت‌های بالای استفاده شده نانوکریستال سلولز موجب افزایش نفوذپذیری نسبت به بخار آب کامپوزیت‌های تولید شده می‌شود این موضوع در غلظت‌های بالای نانوسلولز یعنی بیش از ۱۵ درصد کاملا مشهود است به نحوی که مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب در غلظت ۴۰ درصد گلیسرول و ۱۵ درصد نانوسلولز gm/m^2Pas $۳/۶\times۱۰^{-۱۱}$ به‌دست آمد حتی این مقدار بیشتر از عدد به‌دست آمده برای کامپوزیت تولید شده بدون افزودن نانوسلولز است. البته این مقدار هنوز بسیار کمتر از مقدار گزارش شده برای فیلم خالص کربوکسی متیل سلولز (Dashipour et al. 2015) و برای فیلم خالص ژلاتین می‌باشد (Shankar et al. 2015). نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم خالص کربوکسی متیل سلولز gm/m^2Pas $۳/۶\times۱۰^{-۱۰}$ به‌دست آورده شده است (Tong et al., 2008). این محققین دلیل زیاد بودن نفوذپذیری نسبت به بخار آب را بزرگ بودن گروه‌های آنیونی جانبی کربوکسی متیل سلولز می‌دانند که سبب افزایش فضای خالی در ماتریکس پلیمر خواهد شد.

حلالیت در آب

کامپوزیت‌های تولید شده به‌عنوان لایه محافظ مواد غذایی استفاده می‌شوند از این‌رو میزان حلالیت در آب کامپوزیت‌های تولید شده یکی از ویژگی‌های مهم این نوع از فیلم‌ها می‌باشد تا بتواند نقش محافظتی خود را به‌خوبی ایفا نماید. فیلم‌های تولید شده در اغلب مواد از حلالیت بالایی در آب برخوردار بودند (شکل ۱). اگرچه زیاد بودن حلالیت در زیست تخریب‌پذیری فیلم‌های تولید شده عامل مطلوبی محسوب می شود ولی کاربرد فیلم‌های تولید شده به‌عنوان ماده بسته‌بندی را محدود می‌سازد. آنالیز آماری حاکی از آن است که نانوسلولز، توان دوم نانوسلولز، میزان گلیسرول استفاده شده و اثر متقابل نانوسلولز و گلیسرول بر حلالیت فیلم‌ها معنی‌دار است ($p<0.01$). معادله زیر با ضریب همبستگی ($R^2=97.03$) در خصوص ارتباط حلالیت در آب و عوامل مورد استفاده به‌دست آمده است:

$$Solubility=149.2-0.648NCC-2.698Glycerol-0.1253NCC*NCC+0.1268NCC*Glycerol \quad (۹)$$



شکل ۱- نمودار کنتور حلالیت در آب نانوکامپوزیت‌ها حاوی سطوح مختلف گلیسرول و نانوکریستال سلولز

Fig 1. Contour plot of solubility in water of nanocomposites contain different glycerol and NCC levels

تیمار حاوی ۲۰ درصد گلیسرول و ۱۵ درصد نانوکریستال سلولز به‌طور کامل در آب حل شده بود به همین شکل نمونه‌هایی که حاوی گلیسرول زیاد و نانوکریستال سلولز زیاد در فرمولاسیون خود بودند، اگرچه به‌طور کامل در آب حل نشدند ولی حلالیت زیادی در آب داشتند.

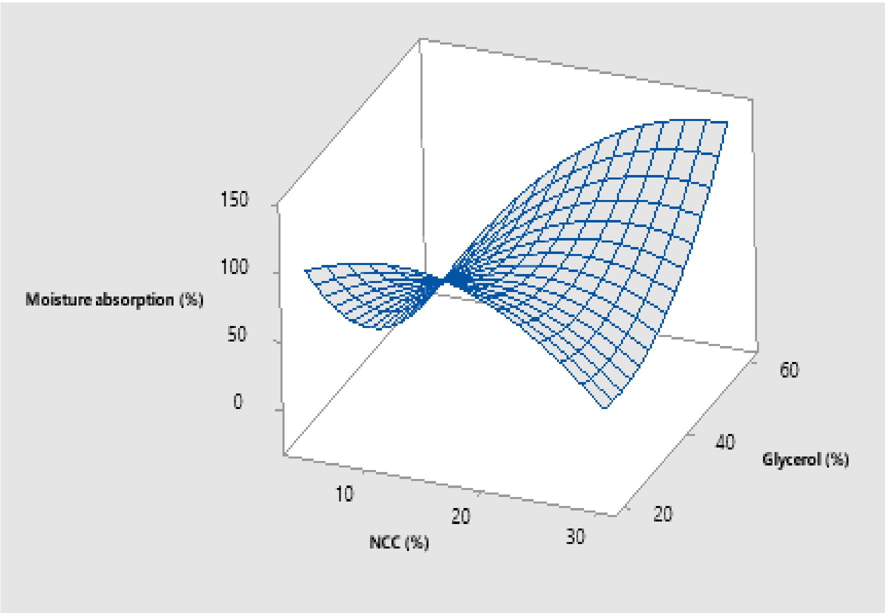
ماهیت آبدوستی ژلاتین و کربوکسی متیل سلولز که در تولید کامپوزیت‌ها به‌کار برده شده‌اند می‌تواند دلیل زیاد بودن حلالیت فیلم‌های تولید شده باشد. حلالیت فیلم خالص ژلاتین ۶۶ درصد گزارش شده است که با افزودن نانوکلی از حلالیت فیلم‌ها کاسته می‌شود (Farahnaky et al., 2014). در صورتی که در مطالعه حاضر افزودن نانوسلولز باعث کاهش حلالیت نگردیده است این امر می‌تواند به دلیل آبدوست بودن خود نانوماده به‌کار برده شده در تحقیق حاضر باشد. در صورتی که تیمار تهیه شده بدون حضور نانوسلولز نسبت به بقیه تیمارها از حلالیت کمتری برخوردار بود مقدار به‌دست آمده در خصوص حلالیت در آب این نمونه برابر ۴۸/۶۲ درصد می‌بود که در واقع کمترین حلالیت به‌دست آمده در بین نمونه‌های تولید شده می‌باشد.

هماهنگی و ارتباط بین بیوپلیمرها می‌تواند با ایجاد برهمکنش‌های قوی و از دسترس خارج نمودن گروه‌های آبدوست موجب کاهش حلالیت کامپوزیت‌های تولید شده گردیده باشد این وضعیت با افزودن نانوسلولز به‌هم خورده و احتمالا ارتباط بین بیوپلیمرها گسسته شده است در این صورت با توجه به ماهیت آبدوست ماتریکس و فیلر حلالیت در آب نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافته است. در تحقیق دیگری نیز مشخص شده است افزودن نانوکیتین به ژلاتین باعث تغییر در میزان حلالیت فیلم‌های تولید شده نگردید (Sahraee et al., 2017a).

افزایش حلالیت فیلم‌های متیل سلولز با افزودن پلاستی سایزر توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است زمانی که از پلاستی‌سایزر استفاده نمی‌شود در این صورت پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیره‌های متیل سلولز ایجاد می‌شود و سرعت حلالیت پایین است ولی با افزودن پلاستی سایزر و جاگیری آن بین رشته‌های متیل سلولز پیوندهای بین زنجیره‌ای متیل سلولز گسسته شده و پیوندهای هیدروژنی بین پلاستی‌سایزر و متیل سلولز تشکیل می‌شوند که سبب به هم خوردن شبکه سه‌بعدی متیل سلولز و باعث افزایش حلالیت در آب فیلم نرم شده می‌گردد (Turhan and Şahbaz 2004).

جذب رطوبت

ژلاتین به‌عنوان ترکیب آبدوست و با قدرت جذب آب بالا شناخته می‌شود. نتایج حاصل از آزمون جذب رطوبت حاکی از آن است نانوکامپوزیت‌های تولید شده از قدرت جذب رطوبت بالایی برخوردار هستند (شکل ۲).



شکل ۲- نمودار سطح-پاسخ جذب رطوبت نانوکامپوزیت‌ها حاوی سطوح مختلف گلیسرول و نانوکریستال سلولز

Fig 2. Response-surface plot of moisture absorption of nanocomposites contain different glycerol and NCC levels

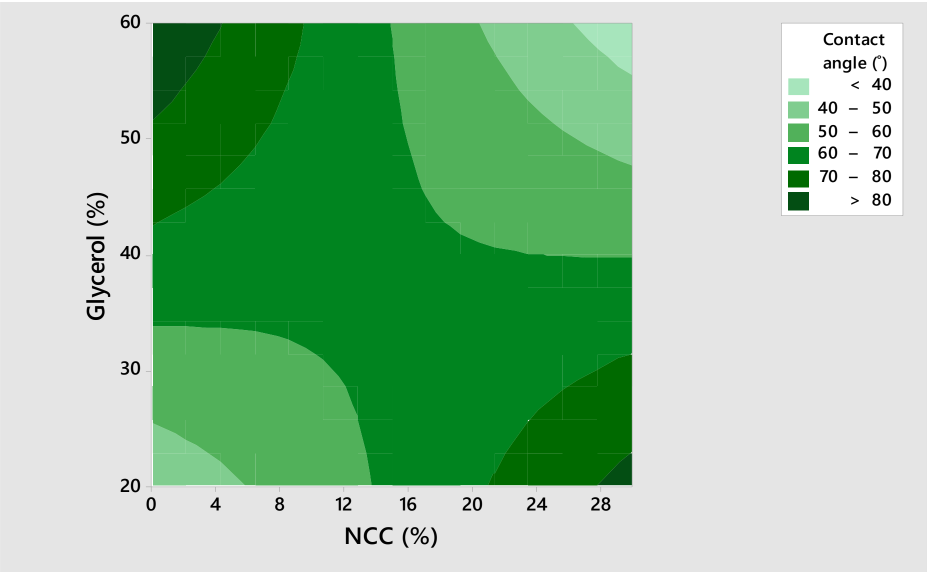
وارد شدن نرم‌کننده بین زنجیره‌های پلیمر باعث گسسته شدن پیوندها شد و پیوندهای هیدروژنی جدیدی می‌تواند بین نرم‌کننده و ماتریکس تشکیل گردید (Turhan et al., 2001). تشکیل این پیوندها سبب از دسترس خارج شدن گروه‌های هیدروکسیل خواهد شد در نتیجه با افزایش میزان گلیسرول از مقادیر جذب رطوبت کاسته می‌شود البته حضور نانوکریستال سلولز به‌عنوان پرکن در این زمینه بی‌تاثیر نیست. در مقادیر پایین نانوکریستال سلولز وارد فضاهای خالی ایجاد شده در ماتریکس فیلم می‌شود و از حرکت آزادانه ملکول‌های آب ممانعت به عمل می‌آورد ولی با افزایش سطوح نانوکریستال سلولز استفاده شده به دلیل تجمع پرکن نمی‌تواند نقش خود را ایفا نماید. بیشترین مقدار جذب

رطوبت در کامپوزیتی با ۵۴ درصد گلیسرول و ۲۶ درصد نانوکریستال سلولز برابر با ۱۷۴/۶۶ درصد به‌دست آمده است بعد از آن بیشترین مقدار جذب رطوبت متعلق به تیماری با ۲۰ درصد گلیسرول و ۱۵ درصد نانوسلولز برابر با ۱۵۲/۲۱ درصد است. تشکیل پیوندهای هیدروژنی و به تبع آن کاهش جذب رطوبت با افزودن کربوکسی متیل سلولز به فیلم‌های نشاسته نیز گزارش شده است (Ghanbarzadeh et al., 2010).

زاویه تماس

در مورد فیلم‌های بیوپلیمری که از آبدوستی بالاتری برخوردارند تعیین میزان آبدوستی و قابلیت مرطوب شوندگی سطحی فیلم‌ها با آزمون زاویه تماس که یکی از آزمون‌های رایج در این زمینه می‌باشد می‌تواند یک روش خوب برای تعیین میزان حساسیت فیلم‌های بیوپلیمری به رطوبت به حساب آید. در حال حاضر استفاده از تکنیک‌های پردازش تصویر در صنایع غذایی در حال گسترش می‌باشد که ضمن سریع و کم هزینه بودن جزء روش‌های غیرمخرب نیز محسوب می‌شوند (Du and Sun 2004). همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در اغلب تیمارها زاویه تماس قطره آب با سطح در حدود ۶۰ درجه می‌باشد از آنجایی که اثر متقابل بین نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر زاویه تماس قطره آب با سطوح فیلم‌ها اثر معنی‌دار دارد ($p<0.05$). می‌توان اظهار داشت در سطوح ثابت نانوکریستال سلولز با افزایش مقدار گلیسرول زاویه تماس کاهش یافته است چرا که گلیسرول به‌عنوان یک ترکیب چندالکلی از خاصیت آبدوستی زیادی برخوردار است. معادله زیر با ضریب همبستگی (R^2=78.24) در خصوص ارتباط زاویه تماس و عوامل مورد استفاده به‌دست آمده است:

$$\text{Contact angle}= 17.7-0.0790\ \text{NCC} * \text{Glycerol} \quad (۱۰)$$



شکل ۳- نمودار کنتور زاویه تماس نانوکامپوزیت‌ها حاوی سطوح مختلف گلیسرول و نانوکریستال سلولز

Fig 3. Contour plot of water drop contact angle of nanocomposites contain different glycerol and NCC levels

همچنین برهمکنش‌های بین گروه‌های قطبی و هیدروکسیلی ترکیبات مورد استفاده در ساخت کامپوزیت‌ها سبب شده است تا شاهد رفتارهای متفاوتی در بین تیمارهای مختلف باشیم به‌عنوان مثال در سطوح متوسط گلیسرول عدم استفاده از نانوکریستال سلولز سبب افزایش زاویه تماس شده است و مقدار زاویه تماس برای تیماری حاوی ۴۰ درصد گلیسرول و بدون حضور نانوکریستال سلولز ۶۸/۶۹ درجه به‌دست آمده است. در صورتی که در سطوح دیگر گلیسرول حضور نانوکریستال سلولز باعث بهبود مقادیر زاویه تماس آب با سطح شده است. زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم خالص ژلاتین ۸۰ درجه گزارش شده است با افزودن نانوکیتین به ژلاتین مقدار زاویه تماس افزایش یافته است گرچه تفاوت معنی‌دار بین سطوح مختلف نانوکیتین استفاده شده مشاهده نگردید محققین دلیل این افزایش را به سبب توانایی نانوکیتین در ایجاد پیوندهای هیدروژنی و آمیدی بین کیتین و ژلاتین می‌دانند (Sahraee et al., 2017b).

کاهش زاویه تماس با افزودن مونت موریلونیت به فیلم کربوکسی متیل سلولز مشاهده شده است مقدار زاویه تماس برای فیلم خالص کربوکسی متیل سلولز ۴۵/۳۷ درجه به‌دست آورده شده است که با افزودن ۱۰٪ مونت موریلونیت به ۳۶/۵۳ درجه کاهش می‌یابد (Quilaqueo Gutiérrez et al. 2012). این محققین دلیل کاهش

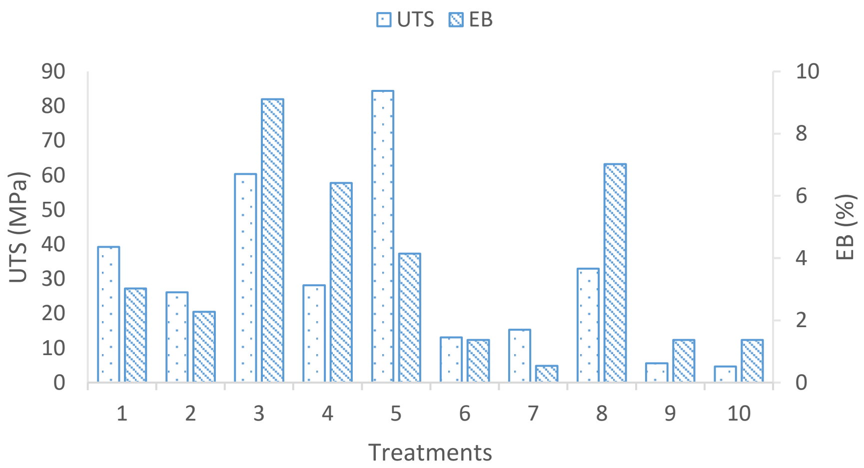
زاویه تماس را افزایش خاصیت آبدوستی فیلمها با افزودن مونت موریلونیت می‌دانند

دلیل پایین بودن زاویه تماس در تحقیق حاضر می‌تواند به خاطر استفاده از کربوکسی متیل سلولز باشد که فیلم‌های تهیه شده از آن زاویه تماس کمی‌دارند. همینطور استفاده از نانوکریستال سلولز به‌عنوان یک فیلر آبدوست می‌تواند مزید علت در کاهش زاویه تماس قطره آب با سطوح فیلم باشد. سولفاناسیون سلولز حین تهیه نانوسلولز در روش هیدرولیز اسیدی به خاصیت آبدوستی نانوسلولز اضافه می‌کند (Morais et al. 2013). در صورت استفاده از فیلرهای هیدروفوب مانند نانوذرات نقره زاویه تماس افزایش و سطح کامپوزیت حاصل خاصیت هیدروفوب پیدا خواهد کرد (Rhim et al., 2013). افزایش زاویه تماس در تحقیق حاضر نسبت به فیلم خالص کربوکسی متیل سلولز نیز می‌تواند به دلیل استفاده از ژلاتین در تهیه نانوکامپوزیت باشد البته با افزایش نانوسلولز زاویه تماس کاهش یافته است.

خواص مکانیکی

فیلم‌های بر پایه ژلاتین به‌طور معمول شکننده هستند و خواص مکانیکی ضعیفی از خود نشان می‌دهند. در حالت کلی میزان ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم‌های تولید شده کمتر از ۱۰ درصد می‌باشد و این میزان تنها در فیلم‌های با بیش از ۵۰ درصد گلیسرول مشاهده می‌شود در تیمارهایی که از سطوح کمتر گلیسرول استفاده شده است ازدیاد طول در نقطه شکست به زیر ۵ درصد تقلیل می‌یابد (شکل ۴). آنالیز آماری نیز نشانگر این است گلیسرول بر مقدار ازدیاد طول در نقطه شکست تاثیر معنی‌دار دارد ($p<0.01$). افزودن نانورس تا میزان ۵ درصد به فیلم‌های خالص ژلاتین سبب افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود در صورتی که بیش از این مقدار افزودن نانوکلی سبب کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست خواهد شد (Lim et al., 2010). استحکام کششی برای فیلم‌های تهیه شده از کربوکسی متیل سلولز خالص ۱۷/۷۵ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه شکست ۲۶/۸۶ درصد گزارش شده است (Dashipour et al. 2015). کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست در تحقیق حاضر می‌تواند به دلیل استفاده از ژلاتین در تهیه کامپوزیت‌ها باشد که از طرف دیگر به کار بردن ژلاتین سبب شده است تا استحکام کششی فیلم‌های تولید شده چند برابر افزایش یابد.

در خصوص استحکام کششی فیلم‌های حاصل از قدرت بالایی برخوردار هستند به‌طوری که حداکثر استحکام کششی ۸۴/۳۷ مگاپاسکال به‌دست آمد این مقدار در مورد تیماری است که از ۴۰ درصد گلیسرول بدون افزودن نانوسلولز تهیه شده بود افزودن نانوسلولز به مقدار ۴ درصد باعث کاهش جزئی در استحکام کششی می‌شود البته از نظر آماری تفاوت معنی‌داری بین این دو تیمار وجود ندارد ولی در مقادیر بالاتر نانوسلولز استحکام کششی نیز کاهش می‌یابد.



شکل ٤- استحکام کشش نهایی و کشش در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌های ژلاتین- کربوکسی متیل سلولز

Fig. 4. UTS and EB of gelatin- carboxy methyl cellulose nanocomposites

آنالیز آماری نشانگر این است نانوسلولز و توان دوم نانوسلولز در سطح بر استحکام کششی فیلم‌های تولید شده تاثیر معنی‌دار دارد. استحکام کششی برای فیلم‌های خالص ژلاتین ۶۵/۲۰ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه شکست ۴/۶۴ درصد به‌دست آمده است که با افزودن نانوکیتین یا نانوذرات اکسید روی کاهش در مقادیر استحکام کششی و افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست به جز برای تیمار حاوی ۳ درصد نانوکیتین مشاهده گردید (Sahraee et al., 2017b). بر اساس گفته این محققین وارد شدن نانوذرات به ماتریکس پلیمر

ممکن است سبب کاهش ارتباطات بین ملکولی در ژلاتین شده و استحکام کششی را کاهش دهد لذا کاهش استحکام کششی با افزودن نانوسلولز به فیلم‌های ژلاتین– کربوکسی متیل سلولز می‌تواند به همین دلیل باشد چرا که ویژگی‌های مکانیکی تابع برهمکنش‌های داخل و بین ملکولی هستند (Chambi and Grosso, 2006).

استفاده از صمغ زانتان در تحقیقی که توسط Nur Hazirah و همکاران (۲۰۱۶) صورت گرفته است به دلیل تضعیف نیروی‌های بین ملکولی سبب کاهش استحکام کششی می‌شود علاوه بر این با افزودن صمغ زانتان انعطاف‌پذیری نیز کاهش می‌یابد (Nur Hazirah et al., 2016). ولی به‌کار بردن نانوسلولز سبب تقویت ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های ژلاتین– کربوکسی متیل سلولز می‌شود. علاوه بر این فیلم‌های تهیه شده از ژلاتین که از دی‌آلدئید کربوکسی متیل سلولز به عنوان اتصال‌دهنده عرضی در ترکیب آنها استفاده شده بود استحکام کششی پایین‌تری از خود نشان دادند (۴/۷۶ –۱۵/۱۳ MPa) (Mu et al. 2012). با مقایسه نتایج مطالعات انجام یافته توسط Nur Hazirah و همکاران (۲۰۱۶) و Mu و همکاران (۲۰۱۲) که از اتصال‌دهنده‌های عرضی جهت بهبود خواص فیلم ژلاتین استفاده کرده اند با مطالعه حاضر می‌توان اظهار داشت جهت اصلاح ویژگی‌های فیلم‌های کامپوزیتی تولید شده از ژلاتین و کربوکسی متیل سلولز استفاده از تکنیک اتصالات عرضی چندان مفید فایده نمی باشد و برای بهبود ویژگی‌های کامپوزیت ژلاتین– کربوکسی متیل سلولز تولید شده نانوسلولز به‌طور موثر تری عمل کرده است و استفاده از آن بدین منظور نسبت به اتصال عرضی ارجحیت دارد (Nur Hazirah et al., 2016; Mu et al. 2012).

استفاده همزمان از دو بیوپلیمر در تحقیق حاضر باعث بهبود استحکام کشش نهایی و ازدیاد طول در نقطه شکست کامپوزیت‌های تولید شده گردیده است استفاده از بیوپلیمرهای که از نظر ساختاری شبیه هم باشند باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود (Averous et al., 2001) مقادیر به‌دست آمده برای استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های ژلاتین– کربوکسی متیل سلولز در تحقیق حاضر چندین برابر مقدار استحکام کششی پلی اتیلن با دانسیته بالا (۲۳– ۲۲ مگاپاسکال) است.

رنگ

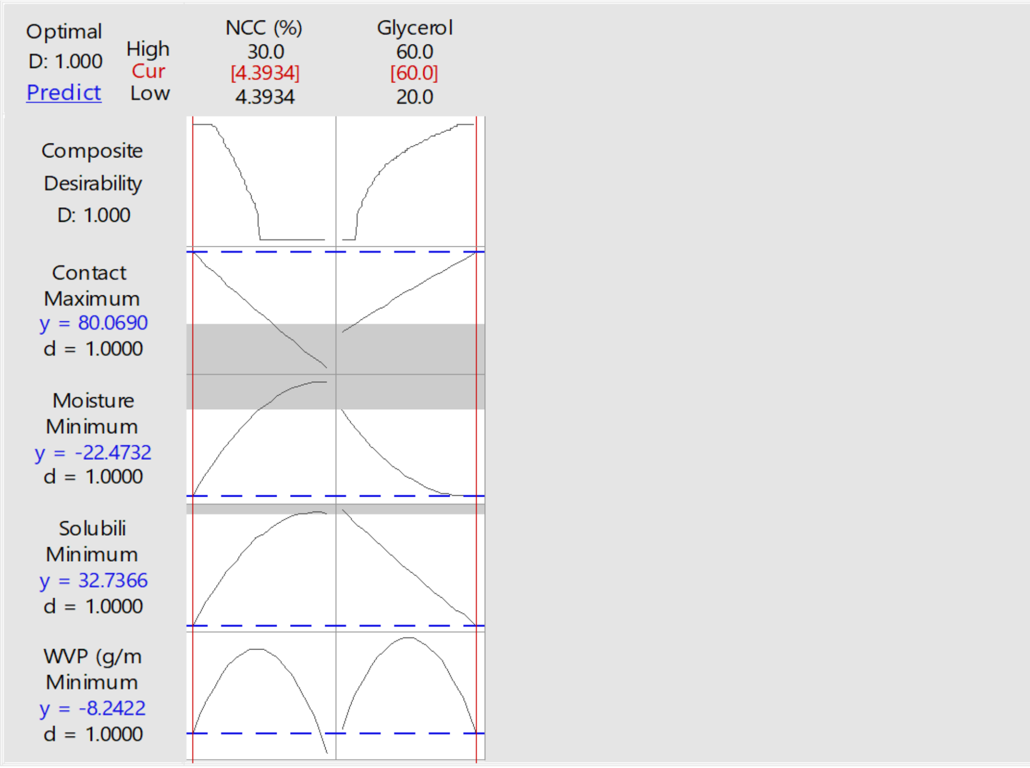
هرچه شفافیت فیلم‌های زیست پلیمری بیشتر و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی نزدیکتر باشد، پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته بندی افزایش می‌یابد. ΔE در واقع درجه اختلاف رنگی نمونه‌ها با صفحه استاندارد را نشان می‌دهد هرچه ΔE برای یک نمونه کمتر باشد، نشان می‌دهد، آن فیلم شفاف‌تر است (Abolghasemi Fakhri et al., 2012). پس از به‌دست آوردن مقادیر *a، *L و *b برای نمونه‌های نانوکامپوزیت و زمینه استاندارد سفید ویژگی‌های اختلاف رنگ، اندیس زردی و اندیس سفیدی برای تمام نمونه‌ها محاسبه شد (جدول ۱). اختلاف رنگ کل نمونه‌های تولید شده بین ۲/۱۶ تا ۶/۰۴ می‌باشد. فیلم‌های تولید شده از ژلاتین خالص اختلاف رنگی برابر ۱/۸۲ از خود نشان دادند که با افزودن نانواکسید روی از شفافیت آنها کاسته می‌شود (Shankar et al. 2015). فیلم‌های خالص کربوکسی متیل سلولز نیز اختلاف رنگ کل پایینی از خود نشان می‌دهند (۵/۱۸) (Quilaqueo Gutiérrez et al. 2012). نظر به اینکه هم فیلم‌های خالص آگار هم فیلم‌های خالص کربوکسی متیل سلولز اختلاف رنگ کل پایینی دارند لذا ترکیب این دو پلیمر در تحقیق حاضر منجر به تولید فیلم‌های با اختلاف رنگ کل پایین شده است.

کمترین میزان اختلاف رنگ در کامپوزیتی بدون اضافه کردن نانوکریستال سلولز مشاهده می‌شود (۲/۱۵). انتظار می‌رود با افزایش نانوذرات از شفافیت فیلم کاسته شود. افزایش اختلاف رنگ با افزودن نانوکریستال سلولز به فیلم خالص آگار توسط Reddy و همکاران (۲۰۱۷) نیز گزارش شده است (Reddy et al., 2017). فیلم‌های ژلاتین خالص که اختلاف رنگ ۵/۱۵ داشتند با اضافه شدن نانو ذرات اختلاف رنگ آنها به مقدار زیادی افزایش یافت و به ۱۰/۲۳ رسید (Ejaz et al. 2018). در صورتی که در تحقیق حاضر اختلاف معنی داری بین نمونه‌های مختلف تهیه شده مشاهده نگردید و آنالیز آماری نشان می‌دهد هیچ یک از متغیرهای به‌کار برده شده در تهیه کامپوزیت‌ها بر این ویژگی اثر معنی‌دار نداشته است. عوامل به‌کار برده شده براندیس زردی تاثیر معنی‌دار نداشتند (جدول ۱) و در تمامی‌تیمارها اندیس زردی محاسبه شده کمتر از ۰/۰۹ می‌باشد. از طرف دیگر اندیس سفیدی محاسبه شده برای تمام تیمارها بیش از ۸۲ می‌باشد که نشان از شفافیت فیلم‌های تولید شده دارد. آنالیز آماری نشان می‌دهد هیچ یک از متغیرهای به‌کار برده شده در تهیه کامپوزیت‌ها بر اندیس سفیدی اندازه‌گیری شده فیلم‌های تولید شده اثر معنی‌دار نداشته است (جدول ۱).

بهینه‌سازی فرایند

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است فرایند بهینه‌سازی برای ویژگی‌های‌اندازه گیری شده توسط نرم‌افزار Minitab18 صورت پذیرفت. هدف بهینه‌سازی تعیین مقادیر مطلوب متغیرهای مستقل آزمایش بود به نحوی که حداقل مقدار ممکن برای هر یک کدام از متغیرهای وابسته یعنی نفوذپذیری نسبت به بخار آب، حلالیت و جذب رطوبت و از طرف دیگر حداکثر مقدار ممکن برای ویژگی زاویه تماس آب به‌دست آید. بر اساس نتایج به‌ست آمده برای دستیابی به اهداف

مورد نظر نانوکامپوزیت بایستی حاوی ۶۰/۰ درصد گلیسرول و ۴/۴۰ درصد نانوکریستال سلولز تولید شود در این صورت بر اساس پیش‌بینی نرم افزار مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب gm/m^2Pas $۱۰^{-۱۲}$× ۸/۲۴، حلالیت ۳۲/۷۴ درصد، مقدار جذب رطوبت ۲۲/۴۷ درصد و زاویه تماس قطره آب با سطح نانوکامپوزیت برابر با ۸۰/۰۷ درجه خواهد بود.



شکل ۵- نمودار بهینه‌سازی و راهکار به‌دست آمده در خصوص ویژگی‌های نفوذپذیری نسبت به بخار آب، حلالیت در آب، جذب رطوبت و زاویه تماس

Fig. 5. The optimization process and the obtained solution due to the permeability to water vapor, solubility in water, moisture absorption and contact angle parameters.

نتیجه‌گیری

فیلم‌های تولید شده از ژلاتین و کربوکسی متیل سلولز استحکام کششی زیادی از خود نشان دادند گرچه میزان ازدیاد طول در نقطه شکست آنها مطلوب نمی‌باشد ولی از نظر خواص ممانعتی در مقابل نفوذ پذیری بخار آب از میان فیلم نیز در مقایسه با دیگر فیلم‌های تولید شده بر پایه بیوپلیمرهای طبیعی مقادیر بهبود یافته‌ای از خود نشان دادند از طرف دیگر از نظر خواص آبدوستی جزء فیلم‌های حساس به رطوبت طبقه‌بندی می‌شوند که کاربرد آنها را برای مواد غذایی مرطوب مشکل می‌سازد. استفاده از کربوکسی متیل سلولز می‌تواند باعث بهبود خواص نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های ژلاتین خالص شود همین‌طور استفاده از ژلاتین سبب افزایش زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم‌های کربوکسی متیل سلولز خالص می‌شود. بر اساس مدل سازی انجام یافته توسط نرم‌افزار افزودن ۶۰ درصد گلیسرول و ۴/۴ درصد نانوسلولز به کامپوزیت‌های ژلاتین کربوکسی متیل سلولز سبب تولید فیلم مطلوب می‌شود.

منابع

1. Abolghasemi Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J. Entezami, A.A. (2012). The effects of montmorillonite and cellulose nanocrystals on physical properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blend films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* (In Persian), 24 (6), 456-465.
2. Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Pezeshki Najafabadi, A. 2010. Improving the physical properties of starch and starch – carboxymethyl cellulose composite biodegradable films. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, (In Persian), 6 (3), 1-11.
3. Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannya, J., Entezami, A., & Khosrowshahi Asl, A. (2015). Novel

nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 5. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.04.003
4. Angles, M. N., & Dufresne, A. (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34(9), 2921-2931.
5. AOAC. (1995). Official Methods of Analysis, sixteenth ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington VA, USA.
6. Asgar, M. A., Fazilah, A., Huda, N., Bhat, R., & Karim, A. (2010). Nonmeat Protein Alternatives as Meat Extenders and Meat Analogs. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 513–529. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00124.x
7. ASTM. (1995a). Annual Book of ASTM Standards. Standard test methods for water vapor transmission of materials (Vol. Designation E 96-95). Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
8. ASTM. (1995b). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882–10 annual book of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
9. Avérous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. Polymer, 42, 6565–6572. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00125-2
10. Ayranci, E., & Tunc, S. (2001). The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based films. *Food Chemistry*, 72, 231–236. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00227-2
11. Ayranci, E., & Tunc, S. (2003). A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. *Food Chemistry*, 80, 423–431. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00485-5
12. Boun, H. R., & Huxsoll, C. C. (1991). Control of Minimally Processed Carrot (*Daucus carota*) SurBOUN, H. R., & HUXSOLL, C. C. (1991). Control of Minimally Processed Carrot (*Daucus carota*) Surface Discoloration Caused by Abrasion Peeling. *Journal of Food Science*, 56(2), 416–418. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb05293.x
13. Bower, C. K., Avena-Bustillos, R., Olsen, C. W., Mchugh, T., & Bechtel, P. (2006). Characterization of Fish-Skin Gelatin Gels and Films Containing the Antimicrobial Enzyme Lysozyme. *Journal of Food Science*, 71. https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00031.x
14. Chambi Mamani, H. N., & Grosso, C. (2006). Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. Food Research International, 39, 458–466. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.09.009
15. Cheng, L.-H., Karim, A., & Seow, C. C. (2008). Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. *Food Chemistry*, 107, 411–418. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.08.068
16. Cherian, B., Leao, A., Souza, S., Costa, L. M., Molina de Olyveira, G., Samy, K., Nagarajan, E. R., & Thomas, S. (2011). Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1790–1798. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.009
17. Choi, Y., & Simonsen, J. (2006). Cellulose Nanocrystal-Filled Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3), 633–639. https://doi.org/10.1166/jnn.2006.132
18. Cole, M., & Bergeson, L. (2007). Regulation of new forms of food packaging produced using nanotechnology. In Intelligent and Active Packaging for Fruits and Vegetables (pp. 289–306). https://doi.org/10.1201/9781420008678.ch15
19. Dashipour, A., Razavilar, V., Hosseini, H., Shojaee-Aliabadi, S., German, J. B., Ghanati, K., Khakpour, M., & Khaksar, R. (2015). Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 606–613. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2014.09.006
20. de Carvalho, R. A., & Grosso, C. R. F. (2004). Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids*, 18(5), 717–726. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2003.10.005
21. Du, C. J., & Sun, D. W. (2004). Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluation. *Trends in Food Science & Technology*, 15(5), 230–249. https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2003.10.006
22. Ejaz, M., Arfat, Y. A., Mulla, M., & Ahmed, J. (2018). Zinc oxide nanorods/clove essential oil incorporated Type B gelatin composite films and its applicability for shrimp packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 15, 113–121. https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2017.12.004
23. Espitia, P. J. P., Du, W. X., de Jesús Avena-Bustillos, R., Soares, N. D. F. F., & McHugh, T. H. (2014). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties-*A review*. *Food hydrocolloids*, 35, 287-296. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.005
24. Farahnaky, A., Dadfar, S. M. M., & Shahbazi, M. (2014). Physical and mechanical properties of gelatin–clay

nanocomposite. *Journal of Food Engineering*, 122, 78–83. https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2013.06.016
25. Farris, S., Schaich, K., Liu, L., Cooke, P., Piergiovanni, L., & Yam, K. (2011). Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 25. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.05.006
26. Gennadios, A., Weller, C. L., Hanna, M. A., & Froning, G. W. (1996). Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, 61(3), 585–589. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb13164.x
27. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2010). Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 697–702. https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2010.06.001
28. Gomez-Guillen, M., Ihl, M., Bifani, V., Silva Weiss, A. C., & Montero, P. (2007). Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae Turcz*). *Food Hydrocolloids*, 21, 1133–1143. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.006
29. Guerrero, P., Stefani, P. M., Ruseckaite, R. A., & de la Caba, K. (2011). Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. *Journal of Food Engineering*, 105(1), 65–72. https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2011.02.003
30. Guilbert, S. (1986). Technology and application of edible protective films. *Technology and Application of Edible Protective Films*, 371–393.
31. Habibi, Y., & Dufresne, A. (2008). Highly Filled Bionanocomposites from Functionalised Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 9, 1974–1980. https://doi.org/10.1021/bm8001717
32. Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., & Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials Science and Engineering: A*, 393(1–2), 1–11. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2004.09.044
33. Kaushik, A., Singh, M., & Verma, G. (2010). Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 82, 337–345. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.063
34. Kawasumi, M. (2004). The discovery of polymer-clay hybrids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 819–824. https://doi.org/10.1002/pola.10961
35. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358–3393. https://doi.org/10.1002/anie.200460587
36. Kristo, E., & Biliaderis, C. (2007). Physical properties of starch nanocrystal reinforced pullulan film. Carbohydrate Polymers, 68, 146–158. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.07.021
37. León, K., Mery, D., Pedreschi, F., & León, J. (2006). Color measurement in L∗a∗b∗ units from RGB digital images. *Food Research International*, 39(10), 1084–1091. https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2006.03.006
38. Lim, G.-O., Jang, S.-A., & Song, K. (2010). Physical and antimicrobial properties of *Gelidium corneum*/nano-clay composite film containing grapefruit seed extract or thymol. *Journal of Food Engineering*, 98, 415–420. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.021
39. Morais, J. P. S., Rosa, M. de F., de Souza Filho, M. de sá M., Nascimento, L. D., do Nascimento, D. M., & Cassales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 229–235. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.08.010
40. Mu, C., Guo, J., Li, X., Lin, W., & Li, D. (2012). Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids*, 27(1), 22–29. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.09.005
41. Nur Hazirah, M. A. S. P., Isa, M. I. N., & Sarbon, N. M. (2016). Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. *Food Packaging and Shelf Life*, 9, 55–63. https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2016.05.008
42. Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1993). Permeability and Mechanical Properties of Cellulose-Based Edible Films. *Journal of Food Science*, 58(6), 1361–1364. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06183.x
43. Patil, B., Bharath Kumar, B. R., Bontha, S., Balla, V. K., Powar, S., Hemanth Kumar, V., Suresha, S. N., & Doddamani, M. (2019). Eco-friendly lightweight filament synthesis and mechanical characterization of additively manufactured closed cell foams. *Composites Science and Technology*, 183, 107816. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107816
44. Quilaqueo Gutiérrez, M., Echeverría, I., Ihl, M., Bifani, V., & Mauri, A. N. (2012). Carboxymethylcellulose-montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugni molinae Turcz*) leaves extract. *Carbohydrate Polymers*. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.040
45. Reddy, J. P., & Rhim, J. W. (2014). Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 110, 480–488. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.04.056
46. Rhim, J. W., Wang, L. F., & Hong, S. I. (2013). Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles

composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 33(2), 327–335. https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2013.04.002

47. Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., & Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 60(2), 235–244. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2005.01.004
48. Rouhi, J., Mahmud, S., Naderi, N., Ooi, C. H. R., & Mahmood, M. R. (2013). Physical properties of fish gelatin-based bio-nanocomposite films incorporated with ZnO nanorods. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 364. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-364
49. Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B., & Hamishehkar, H. (2017a). Effect of corn oil on physical, thermal, and antifungal properties of gelatin-based nanocomposite films containing nano chitin. *LWT- Food Science and Technology*, 76, 33–39. https://doi.org/10.1016/J.LWT.2016.10.028
50. Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B., & Hamishehkar, H. (2017b). Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 373–381. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2016.12.066
51. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794. https://doi.org/10.1177/004051755902901003
52. Sekhon, B. (2010). Food nanotechnology–An overview. Nanotechnology, *Science and Applications*, 3, 1–15. https://doi.org/10.2147/NSA.S8677
53. Shankar, S., Teng, X., Li, G., & Rhim, J.-W. (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. *Food Hydrocolloids*, 45, 264–271. https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2014.12.001
54. Silva, M., Bierhalz, A., & Kieckbusch, T. (2009). Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca^{2+} ions: Effect of the plasticizer concentration. Carbohydrate Polymers, 77, 736–742. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.014
55. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A. B., & Ståhl, K. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 12(6), 563–576. https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8
56. Tong, Q., Xiao, Q., & Lim, L.-T. (2008). Preparation and properties of pullulan–alginate–carboxymethylcellulose blend films. *Food Research International*, 41(10), 1007–1014. https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2008.08.005
57. Turhan, K. N., & Şahbaz, F. (2004). Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 459–466. https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00155-9
58. Turhan, K., Sahbaz, F., & Güner, A. (2001). A Spectrophotometric Study of Hydrogen Bonding in Methylcellulose-based Edible Films Plasticized by Polyethylene Glycol. *Journal of Food Science*, 66, 59–62. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15581.x
59. Xiaodong Cao, Hua Dong, and, & Li, C. M. (2007). New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. https://doi.org/10.1021/BM0610368
60. Zahed Karkaj, S., Peighambardoust, S. J. (2018). Physical, mechanical and antibacterial properties of nanobiocomposite films bosed on carboxymethyl cellulose/nanoclay. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* (In Persian) 30 (6), 557-572.